



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

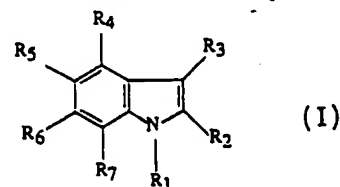
(51) Classification internationale des brevets ⁵ : A61K 7/00, 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 93/02655 (43) Date de publication internationale: 18 février 1993 (18.02.93)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/00745 (22) Date de dépôt international: 30 juillet 1992 (30.07.92) (30) Données relatives à la priorité: 91/09823 1 ^{er} août 1991 (01.08.91) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : ANDREAN, Hervé [FR/FR]; 203, rue d'Alésia, F-75014 Paris (FR). JUNINO, Alex [FR/FR]; 16, rue Docteur-Bergonié, F-93190 Livry-Gargan (FR). LEZORAY, Louis [FR/FR]; 5, avenue Jean-Zay, F-93190 Livry-Gargan (FR). COTTERET, Jean [FR/FR]; 15, allée des Meuniers, F-78480 Verneuil-sur-Seine (FR). AUDOUSSET, Marie, Pascale [FR/FR]; 106, rue Baudin, F-92300 Levallois-Perret (FR). MAUBRU, Mireille [FR/FR]; 7, avenue d'Esprémesnil, F-78400 Chatou (FR).		(74) Mandataire: BUREAU D.A.CASALONGA-JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR). (81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>

(54) Title: PROCESS FOR THE TEMPORARY DYEING OF KERATIN FIBRES INVOLVING AN INSOLUBLE PIGMENT OBTAINED BY THE OXIDATIVE POLYMERISATION OF INDOLE DERIVATIVES

(54) Titre: UTILISATION POUR LA TEINTURE TEMPORAIRE DES FIBRES KERATINIQUES D'UN PIGMENT INSOLUBLE OBTENU PAR POLYMERISATION OXYDANTE DE DERIVES INDOLIQUES

(57) Abstract

Use of an insoluble pigment obtained by the oxidative polymerisation of an indole compound of formula (I) in which R¹ and R³ are hydrogen or alkyl; R² is hydrogen, alkyl, carboxyl or alkoxy carbonyl; R⁴ and R⁷ are hydrogen, hydroxy, alkyl, amino, alkoxy, acyloxy or acylamino; R⁵ is hydrogen, hydroxy, alkoxy, alkyl, halogen, amino, acyloxy, acylamino or trimethylsilyloxy; R⁶ is hydrogen, hydroxy, alkoxy, amino, acyloxy, acylamino, trimethylsilyloxy or hydroxyalkylamino; R⁵ and R⁶ can also form, together with the carbon atoms to which they are attached, a carbonyl-dioxy ring; at least one of the radicals R⁴ to R⁷ is an OZ or NHR⁸ grouping, the R⁸ radical of the NHR⁸ grouping being hydrogen, acyl or hydroxyalkyl and the Z radical of the OZ grouping being hydrogen, acyl, alkyl or a trimethylsilyl group. The pigment of the invention is useful in the temporary dyeing of keratin fibres.



(57) Abrégé

L'invention est relative à l'utilisation d'un pigment insoluble obtenu par la polymérisation oxydante d'un composé indolique répondant à la formule (I) dans laquelle: R¹ et R³ représentent hydrogène ou alkyle; R² représente hydrogène, alkyle, carboxyle ou alcoxy-carbonyle; R⁴ et R⁷ représentent hydrogène, hydroxy, alkyle, amino, alcoxy, acyloxy ou acylamino; R⁵ représente hydrogène, hydroxy, alcoxy, alkyle, halogène, amino, acyloxy, acylamino ou triméthylsilyloxy; R⁶ représente hydrogène, hydroxy, alcoxy, amino, acyloxy, acylamino, triméthylsilyloxy ou hydroxyalkylamino; R⁵ et R⁶ pouvant également former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle carbonyl-dioxy; au moins l'un des radicaux R⁴ à R⁷ représente un groupement OZ ou NHR⁸, le radical R⁸ du groupement NHR⁸ désignant hydrogène, acyle ou hydroxyalkyle et le radical Z du groupement OZ désignant hydrogène, acyle, alkyle ou un groupe triméthylsilyle, pour la coloration temporaire des fibres kératiniques.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les États parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FI	Finlande	MN	Mongolie
AU	Australie	FR	France	MR	Mauritanie
BB	Barbade	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgique	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	GN	Guinée	NO	Norvège
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	HU	Hongrie	PL	Pologne
BR	Brésil	IE	Irlande	PT	Portugal
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CH	Suisse	KR	République de Corée	SE	Suède
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	République slovaque
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	SU	Union soviétique
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TD	Tchad
DE	Allemagne	MG	Madagascar	TG	Togo
DK	Danemark	ML	Mali	UA	Ukraine
ES	Espagne			US	Etats-Unis d'Amérique

Utilisation pour la teinture temporaire des fibres kératiniques d'un pigment insoluble obtenu par polymérisation oxydante de dérivés indoliques.

5 La présente invention est relative à un procédé de teinture temporaire des fibres kératiniques mettant en oeuvre une composition contenant au moins un pigment insoluble obtenu par polymérisation oxydante de dérivés indoliques.

10 On connaît essentiellement trois types de procédés de coloration des fibres kératiniques tels que les cheveux qui sont constitués par :

a) la coloration dite permanente qui a pour fonction d'apporter une modification sensible de la couleur naturelle et qui met en oeuvre des colorants d'oxydation qui pénètrent dans la fibre kératinique et forment le colorant par un processus de condensation oxydative ;

15 b) la coloration semi permanente ou directe, cette coloration ne met pas en oeuvre le processus de condensation oxydative et résiste à 4 à 5 shampooings.

20 c) la coloration temporaire ou fugace donne lieu à une modification légère de la couleur naturelle de la chevelure qui tient d'un shampooing à l'autre et qui sert à embellir ou corriger une nuance déjà obtenue.

25 L'invention est relative à un procédé de coloration du dernier type conduisant à une coloration éliminable au premier shampooing. On peut également l'assimiler à un procédé "de maquillage des fibres kératiniques".

30 Pour modifier et embellir de manière temporaire les cheveux, on a déjà proposé, une teinture avec des colorants directs, mais cette teinture peut être hétérogène sur les parties des cheveux qui ont été abîmées par les différentes dégradations dues aux traitements tels que par exemple les permanentes, la chaleur, ou aux agents atmosphériques (soleil, intempéries). Par ailleurs ces colorants ne permettent généralement pas d'obtenir une nuance grise naturelle et esthétique sauf en utilisant un mélange avec d'autres colorants, lesquels présentent cependant l'inconvénient d'avoir souvent des résistances à
35 la lumière ou aux shampooings différentes, ce qui peut donner lieu à

des colorations finales non satisfaisantes. Enfin ce type de colorants n'estompe pas suffisamment les cheveux blancs ; ce qui constitue un autre inconvénient.

5 On a également proposé d'utiliser des polymères colorés formés par greffage d'un ou plusieurs colorants de nature azoïque, triphénylméthanique, azinique, indoaminique ou anthraquinonique sur une chaîne polymère. Ces polymères colorés ne sont pas totalement satisfaisants notamment au niveau de l'homogénéité de la coloration obtenue, de sa résistance, sans compter les problèmes liés à la
10 fabrication de ce type de polymères colorés, notamment en ce qui concerne leur reproductibilité.

L'objectif de la demanderesse a été de trouver un moyen de colorer de façon temporaire les fibres kératiniques, en particulier les cheveux. Elle a recherché notamment des compositions permettant de
15 déjaunir les cheveux blancs pour leur donner une nuance grise naturelle et esthétique. La coloration doit en particulier estomper les cheveux blancs, l'agent colorant doit donc être suffisamment substantif pour masquer les cheveux blancs sans l'être de trop, en particulier sur les fibres sensibilisées, afin d'être facilement éliminable au premier
20 shampoing tout en résistant à des brossages multiples et aux frottements et ne pas tâcher les vêtements et les oreillers.

On connaît par ailleurs les colorants indoliques et notamment le 5, 6-dihydroxyindole qui ont déjà été préconisés pour teindre les fibres
25 kératiniques notamment les cheveux, en mettant en oeuvre un processus de développement par voie oxydative soit en présence de l'oxygène de l'air, soit en présence de différents agents ou catalyseurs d'oxydation. Il s'agit dans ce cas d'une coloration que l'on peut assimiler à la coloration dite permanente dans la mesure où le colorant se développe à l'intérieur de la fibre à la suite de l'action des agents
30 ou catalyseurs d'oxydation.

La présente invention a pour objet l'application sur les fibres kératiniques d'un pigment insoluble résultant de la polymérisation oxydante d'un dérivé indolique.

35 On appelle pigment insoluble un pigment insoluble dans les milieux cosmétiquement acceptables utilisés pour la coloration temporel-

re. La demanderesse a découvert que les compositions contenant de tels pigments permettaient de conférer aux fibres kératiniques, et notamment aux cheveux, une coloration temporaire éliminable au premier shampoing mais résistant cependant à des brossages, coiffages multiples, aux frottements et ne tachant pas les vêtements.

Les compositions conformes à l'invention contenant les pigments définis ci-après et se présentant notamment sous forme de gels, permettent d'obtenir une coloration qui ne poudre pas au brossage.

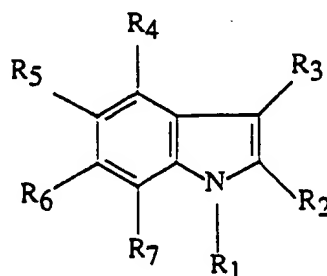
Le pigment utilisé conformément à l'invention présente vis-à-vis des fibres kératiniques, une substantivité suffisamment élevée pour masquer et estomper les cheveux blancs.

L'invention a pour objet l'utilisation d'un pigment insoluble issu de la polymérisation oxydante d'un composé indolique, pour la coloration temporaire des fibres kératiniques.

L'invention a également pour objet des compositions destinées à être utilisées dans un procédé de coloration temporaire des fibres kératiniques.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Le pigment utilisé conformément à l'invention, pour la coloration temporaire des fibres kératiniques, est caractérisé par le fait qu'il s'agit d'un pigment insoluble résultant de la polymérisation oxydante d'un composé indolique répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

-R¹ et R³ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ ;

-R² représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄, un groupe carboxyle ou un groupe alcoxy (C₁-C₄)-carbonyle ;

- R⁴ et R⁷ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle en C₁-C₄, un groupe amino, un groupe alcoxy en C₁-C₄, un groupe acyl (C₂-C₄)-oxy ou un groupe acyl (C₂-C₄)-amino ;

- R⁵ représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C₁-C₄, un groupe alkyle en C₁-C₄, un atome d'halogène, un groupe amino, un groupe acyl (C₂-C₁₄)-oxy, un groupe acyl (C₂-C₄)-amino ou un groupe triméthylsilyloxy ;

- R⁶ représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C₁-C₄, un groupe amino, un groupe acyl (C₂-C₄)-oxy, un groupe acyl (C₂-C₄)-amino, un groupe triméthylsilyloxy ou un groupe hydroxyalkyl (C₂-C₄)-amino ;

- R⁵ et R⁶ ne pouvant désigner simultanément un radical alcoxy en C₁-C₄ ;

- R⁵ et R⁶ pouvant également former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle carbonyldioxy ;

- au moins l'un des radicaux R⁴ à R⁷ représente un groupement OZ ou NHR⁸, l'un au plus des radicaux R⁴ à R⁷ représentant NHR⁸, et deux au plus des radicaux R⁴ à R⁷ représentant OZ et, dans le cas où Z représente un atome d'hydrogène, les deux groupes OH sont dans les positions 5 et 6 ; et au moins l'un des radicaux R⁴ à R⁷ représente un atome d'hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux R⁴ à R⁷ représente un atome d'hydrogène, alors un seul radical parmi R⁴ à R⁷ représente alors NHR⁸ ou OZ, les autres radicaux représentant un groupe alkyle en C₁-C₄ ;

- le radical R⁸ du groupement NHR⁸ désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C₂-C₄ ou hydroxyalkyle en C₂-C₄, et le radical Z du groupement OZ désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C₂-C₁₄, un groupe alkyle en C₁-C₄, ou un groupe triméthylsilyle,

et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines.

Les composés indoliques de formule (I) ci-dessus sont choisis, parmi le 4-hydroxyindole, le 5-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 2-carboxy 5-hydroxyindole, le 5-hydroxy 6-méthoxyindole, le 6-hydroxy 7-méthoxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5,6-dihydroxyindole, le N-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 2-carboxy 6-hydroxy, le 6-hydroxyindole, N-méthylindole, 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-éthoxy N-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 7-hydroxy 3-méthylindole, le 5-hydroxy 6-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 5-hydroxy 3-méthylindole, le 5-acétoxy 6-hydroxyindole, le 5-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 6-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxyindole, le 6-N, β -hydroxyéthylaminindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6- β -hydroxyéthylaminindole, le 6-amino 2,3-diméthylindole, le 6-amino 2,3,4,5-tétraméthylindole, le 6-amino 2,3,4-triméthylindole, le 6-amino 2,3,5-triméthylindole, le 6-amino 2,3,6-triméthylindole, le 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole, le 5,6-triméthylsilyloxyindole, l'ester phosphorique du 5,6-dihydroxyindole, le 5,6-dibenzyloxyindole, et les sels d'addition de ces composés.

Les composés indoliques particulièrement préférés sont : le 5,6-dihydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le bromhydrate de 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 7-aminoindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxyindole, 2,3-diméthyl 5-méthoxy 6-hydroxyindole

La polymérisation oxydante des composés de formule (I) peut s'effectuer en milieu aqueux, eau/solvant (s), ou solvant (s) à l'air, en présence ou non d'un agent alcalin et/ ou d'un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène de préférence en présence d'un agent alcalin tel que l'ammoniaque ou en présence d'un ion iodure, l'iodure étant de

préférence un iodure de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

5 L'oxydation du composé de formule (I) peut également être effectuée en utilisant l'acide periodique et ses sels hydrosolubles et dérivés, les permanganates et bichromates, tels que de sodium ou de potassium, l'hypochlorite de sodium, le persulfate d'ammonium, le nitrite de sodium et des oxydants organiques choisis parmi les ortho- et parabenzoquinones, les ortho-et parabenzoquinones mono- ou diimines, les 1,2 et 1,4-naptoquinones, les 1,2-et 1,4-naphtoquinones
10 mono-ou diimines telles que décrites dans la demande EP-A-O376 776. Le sel d'acide periodique préféré est le periodate de sodium.

Il est possible d'activer les agents oxydants par un modificateur de pH.

15 Conformément à l'invention, le procédé de polymérisation oxydante préféré met en oeuvre le peroxyde d'hydrogène en présence d'ammoniaque. Cette réaction d'oxydation s'effectue généralement à une température ambiante de l'ordre de 20°C à 100°C et de préférence 60°C à 90°C.

20 La réalisation de la polymérisation oxydante s'effectue de préférence en introduisant le composé indolique de formule (I) dans un milieu aqueux, ou dans un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants pouvant contenir jusqu'à 95 % de solvant ou encore dans un ou plusieurs solvant (s) anhydre (s), c'est-à-dire contenant moins de 1 % d'eau.

25 Parmi les solvants utilisables on peut citer les alcools inférieurs en C₁-C₄ tels que l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique, l'alcool tert.-butylique, les alkylèneglycols, tels que l'éthylèneglycol, le propylène glycol, les alkyléthers d'alkylèneglycols, tels que les éthers monométhylique, monoéthylique ou monobutylique de l'éthylèneglycol, les monométhyléthers du propylèneglycol et du dipropylèneglycol, et des esters tels que le lactate de méthyle. Le milieu solvant préféré est un milieu hydroalcoolique
30 contenant de 1 à 10 % d'alcool éthylique.

35 Suivant les procédés on laisse l'oxydant et le composé indolique de formule (I) en contact pendant quelques minutes à quelques jours.

Les agents alcalinisants sont de préférence choisis parmi l'hydroxyde de sodium, les carbonates alcalins ou l'ammoniaque, dans des proportions comprises entre $5 \times 10^{-4} \%$ à 10% en poids par rapport au poids de la composition soumise à l'oxydation.

5 Lorsqu'on utilise un iodure en présence de peroxyde d'hydrogène on utilise de préférence un iodure de sodium ou de potassium à une concentration comprise entre 1 et 6 %.

10 Le pigment coloré résultant de la polymérisation oxydante est obtenu sous forme insoluble. Il est isolé par filtration ou centrifugation. Afin d'éliminer les traces de composé de formule (I) n'ayant pas réagi, on peut rincer le pigment à l'eau avant ou après filtration ou centrifugation.

15 Dans le cas où l'on met en oeuvre un procédé de polymérisation oxydante à l'air, il est également possible d'isoler le pigment par lyophilisation.

20 Afin d'obtenir un pigment homogène et de granulométrie suffisamment fine, il est possible de traiter le produit obtenu à la suite de la polymérisation oxydante par des systèmes de broyages classiques par voie sèche ou humide. On peut également utiliser un procédé de micronisation.

La granulométrie du pigment final est généralement telle que 90 % des particules aient un diamètre inférieur à $100 \mu\text{m}$ et de préférence à $50 \mu\text{m}$. Le diamètre moyen des particules est de préférence inférieur à $50 \mu\text{m}$ et en particulier inférieur à $20 \mu\text{m}$.

25 Les pigments insolubles ainsi obtenus sont utilisés dans des compositions de coloration des fibres kératiniques à des concentrations pondérales généralement comprises entre 0,05 et 10% et de préférence entre 0,2 et 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

30 Ces compositions de coloration temporaire sont généralement aqueuses. Elles peuvent cependant contenir un ou plusieurs solvants choisis parmi les alcools inférieurs comme par exemple l'isopropanol ou l'éthanol, les polyols comme le propylèneglycol ou le glycérol, les éthers de glycols comme par exemple les monométhyl, monoéthyl ou
35 monobutyléthers de l'éthylèneglycol, les monométhyléthers du propy-

lèneglycol, ou du dipropylèneglycol ou du tripropylèneglycol ou des esters comme le lactate de méthyle.

Ces solvants sont généralement présents dans des proportions en poids comprises entre 1 et 75 % et de préférence entre 2 et 50 % par rapport au poids total de la composition.

Selon une forme de réalisation préférée les compositions conformes à l'invention peuvent contenir un agent de suspension des pigments ou un agent épaississant afin de faciliter la répartition homogène du pigment insoluble dans la composition et sur les fibres kératiniques.

Ces agents de suspension ou épaississants peuvent être choisis parmi les dérivés de cellulose tels que par exemple la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthyl ou l'hydroxypropylcellulose, les biopolysaccharides tels que les gommes de xanthane ou les scléroglycanes, la gomme de guar ou des épaississants minéraux comme les dérivés d'argiles ou les silices.

On peut également utiliser les produits résultant de l'interaction ionique d'un polymère cationique constitué par un copolymère de cellulose ou d'un dérivé de cellulose greffés par un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et d'un polymère anionique carboxylique tels que décrits dans le brevet français FR - 2 598 611. On utilise de préférence le produit d'interaction ionique d'un copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de diallyldiméthylammonium tel que le polymère commercialisé sous la dénomination CELQUAT L 200 par la société National Starch avec, soit des copolymères d'éthylène et d'anhydride maléique tels que les produits vendus sous la dénomination EMA 31 par la société MONSANTO, soit des copolymères 50/50 d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle.

Un autre produit de ce type utilisable est le produit résultant de l'interaction ionique du copolymère d'hydroxyéthyl cellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de diallyldiméthylammonium avec un polymère anionique carboxylique réticulé tel que les copolymères de l'acide méthacrylique et de l'acrylate d'éthyle réticulés vendus sous la dénomination VISCOATEX 538 ou 46 par la société COATEX.

On peut également utiliser dans ce but des dispersions aqueuses de copolymère d'acrylate d'ammonium / acrylamide réticulé par un agent de réticulation à polyinsaturation oléfinique dispersé dans une émulsion eau-dans-huile comprenant la paraffine et un mélange de stéarate de sorbitan et de dérivé éthoxylé hydrophile et plus particulièrement l'émulsion commercialisée sous la dénomination de PAS 5161 par la société HOECHST, et comprenant le copolymère acrylate d'ammonium / acrylamide (95/5 en poids) . Cette composition commerciale contient 30 % en poids de ce copolymère, 25 % en poids de paraffine, 4 % de mélange sorbitan et de dérivé éthoxylé hydrophile et 41 % d'eau.

Un autre agent épaississant et/ou de mise en suspension des pigment insolubles utilisés conformément à l'invention est constitué par des copolymères de méthylvinyléther et d'anhydride maléique réticulés ou non, tel que le produit vendu sous la dénomination GANTREZ ACV neutralisé ou des acides polyacryliques réticulés tels que les produits vendus sous la dénomination CARBOPOL par la société GOODRICH ou des copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate ou acrylate d'alkyle à longue chaîne en (C10-C30) réticulés, vendus respectivement sous les dénominations CARBOPOL 1342 et PEMULEN TR-1 et TR-2 par la société GOODRICH. On utilise de préférence des copolymères réticulés.

Ces agents épaississants sont utilisés généralement dans les compositions de coloration temporaire conformes à l'invention, dans des proportions comprises entre 0,05 et 10 % en poids par rapport au poids total des compositions.

Dans une forme de réalisation préférée de l'invention on utilise dans les compositions contenant le pigment insoluble issu de la polymérisation oxydante des composés de formule (I) , un latex filmogène qui permet d'obtenir des compositions de coloration temporaire présentant une meilleure résistance au brossage et conférant aux fibres traitées une brillance supérieure. Ces latex peuvent être présents dans des proportions comprises entre 0,1 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

On appelle un latex filmogène un latex dont 100ml d'une solution à 8 g/100 ml déposés dans une matrice rigoureusement horizontale de

65 cm² de surface, laisse apparaître à l'oeil nu après 15 heures de séchage à la température ambiante, une fine pellicule homogène uniforme sur toute la surface de la matrice. Ce latex est choisi notamment parmi :

5 - les homopolymères et des copolymères d'acétate de vinyle, tels que : le polyacétate de vinyle comme les produits vendus sous les dénominations, "Emulsion RHODOPAS AO12P" "Emulsion RHODOPAS AO13P" par la société RHONE POULENC ; les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène, tels que les produits vendus sous les dénominations "APPRETAN MB", "APPRETAN EM", "APPRETAN TV" par
10 la société HOECHST.

- les homopolymères ou les copolymères dérivés d'acide acrylique, tels que les produits vendus sous les dénominations "PRIMAL AC-33, "PRIMAL K-3", "PRIMAL TR-93, "PRIMAL HA-8", "PRIMAL E-
15 358", commercialisés par la société RHOM & HAAS ;

- les polyuréthanes, tels que ceux vendus sous la dénomination "WITCOBOND 160", "WITCOBOND 170", par la société WITCO,

- les copolymères butadiène/styrène carboxylés ou non, tels que les produits vendus sous les dénominations "Emulsion RHODOPAS SB02, "Emulsion RHODOPAS ST246, "Emulsion RHODOPAS
20 SB153", "Emulsion RHODOPAS GB012" par la société RHONE POULENC ;

- les copolymères butadiène/ acrylonitrile, carboxylés ou non, tels que les produits vendus sous les dénominations "HYCAR 1562" par la société GOODRICH et "CHEMIGUM L6271" par la société
25 GOODYEAR ;

-les copolymères styrène/esters acryliques tels que le produit vendu sous la dénomination "APPRETAN V3749" par la société HOECHST ;

30 - les copolymères acétate de vinyle/ esters acryliques tel que le produit vendu sous la dénomination "Emulsion RHODOPAS AD 310" ;

- les terpolymères styrène / butadiene / vinylpyridine tel que le produit vendu sous la dénomination HYCAR 2508 par la société GOODRICH ;

35 - les copolymères du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène tels que les produits vendus sous les dénominations GEON 351

ou 577 par la société GOODRICH.

Une autre forme de réalisation préférée de l'invention consiste à utiliser dans les compositions contenant le pigment conforme à l'invention, un copolymère acrylates tertio-octylpropénamide tel que le produit vendu sous la dénomination DERMACRYL 79 par la société NATIONAL STARCH. Ces compositions ont une rémanence à l'eau améliorée.

Les compositions utilisées pour la coloration temporaire des fibres kératiniques conformes à l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses telles que de liquides plus ou moins épaissis, de crèmes, de gels, ou de sticks ; on préfère cependant utiliser les gels.

Les gels contiennent dans les milieux aqueux, eau/ solvant (s) ou solvant (s) définis ci-dessus au moins un agent de suspension ou épaississant décrit ci-dessus.

Les compositions destinées à être utilisées pour la coloration temporaire des fibres kératiniques selon l'invention peuvent contenir en outre divers adjuvants habituellement utilisés dans les compositions capillaires. Parmi ces adjuvants on peut citer les silicones insolubles ou solubles, volatiles ou non, sous forme d'huiles, de gommes, de résines ou de poudres, des polymères non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères ; des protéines quaternisées ou non ; des filtres solaire ; des agents tensioactifs ; des agents antimousse ; des hydratants ; des humectants ; des émollients ; des huiles végétales ou synthétiques ; des agents conservateurs, des agents séquestrants ; des agents antioxydants ; des agents nacrant et des parfums ; des agents alcalinisants ou acidifiants ; d'autres pigments tels que ceux décrits dans l'ouvrage COLOUR INDEX à l'exclusion des nanopigments d'oxyde de titane, de zinc, de cérium et zirconium ainsi que d'autres colorants directs généralement connus en coloration temporaire.

Les pigments insolubles résultant de la polymérisation oxydante des dérivés indoliques de formule (I) définis ci-dessus sont utilisés de préférence pour la teinture de cheveux. Ils sont utilisés en particulier pour estomper et embellir les cheveux blancs. L'application est suivie d'un séchage des cheveux et d'un coiffage.

Ces pigments peuvent également être utilisés dans les composi-

tions destinées à être appliquées sur les poils tels que les cils notamment dans les compositions de mascara.

Les exemples suivants sont destinés dans l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1

On prépare un gel capillaire de composition suivante :

5	- Acide polyacrylique réticulé vendu sous la dénomination de CARBOPOL 940 (PM 4.000.000) par la société GOODRICH	0,3 g
10	- Copolymère (65/35) de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle vendu sous la dénomination PVP/VA S 630 par la société GAF	4 g
15	Alcool éthylique	17 g
	Pigment préparé selon l'exemple de préparation 1.	1 g
	Triéthanolamine	qs
		pH 7,5
20	Eau	qsp
		100 g

Le gel est utilisé pour la coloration temporaire des cheveux blancs. Les cheveux sont alors colorés en gris naturel.

On peut remplacer le pigment obtenu selon l'exemple de préparation 1 par la même quantité de pigment obtenu selon l'exemple de préparation 2, 3 ou 4.

30

35

EXEMPLE 2

On prépare un gel capillaire de composition suivante :

5 - Emulsion de copolymère acrylate d'ammonium/
acrylamide réticulé vendue sous la dénomination
PAS 5161 par la société HOECHST
(à 30 % de MA en copolymère) 0,6 gMA

10 - Copolymère (65/35) de polyvinylpyrrolidone et
d'acétate de vinyle vendu sous la dénomination
PVP/VA S 630 par la société GAF 4 g

Pigment préparé selon l'exemple de préparation 1 1 g

15 Triéthanolamine qs pH 7,5

Eau qsp 100 g

20 Le gel est appliqué sur cheveux blancs et confère une coloration
temporaire éliminable au premier shampooing.

25

30

35

EXEMPLE 3

On prépare un gel capillaire de composition suivante :

- 5 - Copolymère d'acide acrylique et d'acrylate d'alkyle
(C₁₀-C₃₀) réticulé vendu sous la dénomination
PEMULEN TR1 par la société GOODRICH
(totalement neutralisé par la triéthanolamine)
(avant neutralisation) 0,5 g
- 10 - Latex acrylique aqueux vendu à 40 % de MA sous
la dénomination PRIMAL K3 par la société RHOM &
HAAS 1,3 gMA
- 15 - Copolymère (65/35) de polyvinylpyrrolidone et
d'acétate de vinyle vendu sous la dénomination
PVP/VA S 630 par la société GAF 2 g
- Pigment préparé selon l'exemple de préparation 1 1 g
- 20 Triéthanolamine qs pH 7,5
- Conservateur qs
- 25 Eau qsp 100 g

Le gel est appliqué sur cheveux blancs et confère une coloration
temporaire éliminable au premier shampooing.

30

35

EXEMPLE 4

On prépare un gel capillaire de composition suivante :

- | | | |
|----|--|--------------------------------|
| 5 | - Copolymère d'acide acrylique et d'acrylate d'alkyle
(C ₁₀ -C ₃₀) réticulé vendu sous la dénomination
PEMULEN TR1 par la société GOODRICH tota-
lement neutralisé par de la triéthanolamine
(avant neutralisation) | 0,6 g |
| 10 | - Copolymère (65/35) de polyvinylpyrrolidone et
d'acétate de vinyle vendu sous la dénomination
PVP/VA S 630 par la société GAF | 2 g |
| 15 | Pigment préparé selon l'exemple de préparation 1 | 1 g |
| | Triéthanolamine | qs pH 7,5 |
| | Conservateur | qs |
| 20 | Eau | qsp 100 g |

Le gel est appliqué sur cheveux blancs et confère une coloration
temporaire éliminable au premier shampooing.

25

30

35

EXEMPLE 5

On prépare un gel capillaire de composition suivante :

5	- Copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle réticulé vendu en dispersion aqueuse à 38 % de MA sous la dénomination VISCOATEX 538 par la société COATEX	2,28 gMA
10	- Copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de diallyl diméthyl ammonium, vendu par la société NATIONAL STARCH sous la dénomination CELQUAT L 200	1 g
15	Silicone aminée vendue en émulsion cationique à 35 % de MA sous la dénomination Emulsion DC 929 par la société DOW CORNING	0,3 gMA
20	Pigment préparé selon l'exemple de préparation 1	1 g
	2-Amino- 2-méthyl-1-propanol qs pH	7,5
	Conservateur, parfum qs	
25	Eau	qsp 100 g

Le gel est appliqué sur cheveux blancs et confère une coloration temporaire éliminable au premier shampoing.

30

35

EXEMPLE 6

On prépare un mascara sous forme de gel ayant la composition suivante :

5	- Pigment micronisé issu de la polymérisation de 5,6-dihydroxyindole, selon le procédé décrit dans l'exemple 1.	10 g
10	- Carbopol 934 vendu par la société GOODRICH	0.80 g
	Triéthanolamine à 99 %	1,04 g MA
15	Polyvinylpyrrolidone	0,45 g
	Propylène glycol	3,50 g
20	Copolymère d'alcool vinylique/ acétate de vinyle	2,09 g
	D- Panthénol	1 g
25	Conservateurs q.s	
	Eau q.s.p	100 g

30

35

EXEMPLE 7

5	- Pigment issu de la polymérisation du 5,6-dihydroxyindole, préparé selon l'exemple 1	1 g
10	- Copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle réticulé vendu en dispersion aqueuse à 38 % de MA sous la dénomination VISCOATEX 538 par la société COATEX	1,5 g MA
15	- Copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de diallyl diméthylammonium, vendu par la société NATIONAL STARCH sous la dénomination CELQUAT L 200, mis en solution aqueuse à 5 %	1,5 g MA
	Alcool éthylique	10 g
20	- Copolymère acrylates / t-octylpropénamide vendu sous la dénomination DERMACRYL 79 par la société NATIONAL STARCH	1,5 g
	Stéaryldiméthylamine	3,75 g
25	2-amino 2-méthyl 1-propanol qs pH : 7,5	
	Conservateur, parfum, antimousse qs	
30	Eau qsp	100 g

35

EXEMPLE DE PREPARATION 1

On dissout, dans 5 litres d'eau, 500g (3,26 moles) de 5,6-dihydroxyindole. On ajoute 20 ml d'ammoniaque en solution à 20 % et on porte le tout à 80° C. On additionne goutte-à-goutte à cette température, le mélange constitué de 750 ml d'eau et 750 g d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 50 %, en deux heures. Le chauffage est maintenu deux heures supplémentaires après la fin de l'addition.

Le précipité noir est essoré, lavé à l'eau puis à l'alcool. Le produit est séché sous vide. On isole 508 g de pigment.

Ce pigment peut-être micronisé.

Dans une variante de ce procédé le précipité avant lavage à l'alcool et séchage, est passé en milieu humide dans un broyeur à billes. Le pigment a une granulométrie moyenne inférieure à 20 µm

EXEMPLE DE PREPARATION 2

On dissout à 20° C, 90 g (0,6 mole) de 5,6-dihydroxyindole dans 6 litres d'eau.

Sous agitation mécanique on injecte de l'air comprimé pendant 168 heures.

On centrifuge le milieu réactionnel.

Le précipité est lavé à l'eau puis essoré.

On obtient 350 g de pigment noir, humide, titrant 27,5 % en matière sèche.

EXEMPLE DE PREPARATION 3

On dissout 50 g (0,32 mole) de 5,6-dihydroxyindole dans 500 ml d'eau et on porte à 80° C.

5 On additionne en 4 heures le mélange constitué par 49 g de solution de peroxyde d'hydrogène à 50 % et de 39 g d'eau.

L'addition terminée, on maintient l'agitation deux heures supplémentaires.

10 Le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante et le précipité formé est essoré, lavé à l'eau puis séché sous vide.

On obtient 49,8 g de pigment.

EXEMPLE DE PREPARATION 4

15

On dissout 6 g (0,04 mole) de 5,6-dihydroxyindole dans 180 ml d'eau additionnée de 20 ml d'éthanol et 30 ml d'eau oxygénée à 20 volumes.

20 On ajoute à ce mélange à température ambiante une solution de 2,5 g ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mole) d'iodure de potassium dissous dans 25 ml d'eau en 30 minutes.

L'agitation est maintenue 3 heures supplémentaires en fin d'addition.

25 Le précipité est essoré, lavé à l'eau puis à l'alcool.

On sèche le produit sous vide.

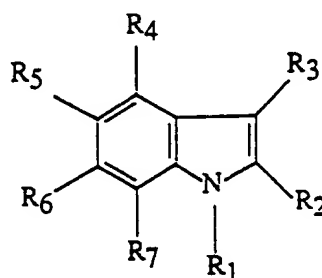
On obtient 6 g de pigment.

30

35

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un pigment insoluble pour la teinture temporaire
des fibres kératiniques caractérisée par le fait que ledit pigment est ob-
tenu par la polymérisation oxydante d'un composé indolique répondant
à la formule (I)



dans laquelle :

-R¹ et R³ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ ;

-R² représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄,

un groupe carboxyle ou un groupe alcoxy (C₁-C₄)-carbonyle ;

- R⁴ et R⁷ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle en C₁-C₄, un groupe amino, un groupe alcoxy en C₁-C₄, un groupe acyl (C₂-C₄)-oxy ou un groupe acyl (C₂-C₄)-amino ;

- R⁵ représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C₁-C₄, un groupe alkyle en C₁-C₄, un atome d'halogène, un groupe amino, un groupe acyl (C₂-C₁₄)-oxy, un groupe acyl (C₂-C₄)-amino ou un groupe triméthylsilyloxy ;

- R⁶ représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C₁-C₄, un groupe amino, un groupe acyl (C₂-C₄)-oxy, un groupe acyl (C₂-C₄)-amino, un groupe triméthylsilyloxy ou un groupe hydroxyalkyl (C₂-C₄)-amino ;

- R⁵ et R⁶ ne pouvant désigner simultanément un radical alcoxy en C₁-C₄ ;

- R⁵ et R⁶ pouvant également former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle carbonyldioxy ;

5 - au moins l'un des radicaux R⁴ à R⁷ représente un groupement OZ ou NHR⁸, l'un au plus des radicaux R⁴ à R⁷ représentant NHR⁸, et deux au plus des radicaux R⁴ à R⁷ représentant OZ et, dans le cas où Z représente un atome d'hydrogène, les deux groupes OH sont dans les positions 5 et 6 ; et au moins l'un des radicaux R⁴ à R⁷ représente un atome d'hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux R⁴ à R⁷
10 représente un atome d'hydrogène, alors un seul radical parmi R⁴ à R⁷ représente NHR⁸ ou OZ, les autres radicaux représentant un groupe alkyle en C₁-C₄ ;

15 - le radical R⁸ du groupement NHR⁸ désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C₂-C₄ ou hydroxyalkyle en C₂-C₄, et le radical Z du groupement OZ désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C₂-C₁₄, un groupe alkyle en C₁-C₄, ou un groupe triméthylsilyle,

et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines.

20 2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le composé indolique de formule (I) est choisi parmi :

le 4-hydroxyindole, le 5-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 4-hydroxy-5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 2-carboxy 5-hydroxyindole, le 5-hydroxy 6-méthoxyindole, le 6-hydroxy 7-méthoxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5,6-dihydroxyindole, le N-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-hydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 2-carboxy 6-hydroxyindole, le 6-hydroxy N-méthylindole, le 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-éthoxy N-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 7-hydroxy 3-méthylindole, le 5-hydroxy 6-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 5-hydroxy 3-méthylindole,
30
35

le 5-acétoxy 6-hydroxyindole, le 5-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 6-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxyindole, le 6-N, β -hydroxyéthylaminoindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6- β -hydroxyéthylaminoindole, le 6-amino 2,3-diméthylindole, le 6-amino 2,3,4,5-tétraméthylindole, le 6-amino 2,3,4-triméthylindole, le 6-amino 2,3,5-triméthylindole, le 6-amino 2,3,6-triméthylindole, le 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole, le 5,6-triméthylsilyloxyindole, l'ester phosphorique du 5,6-dihydroxyindole, le 5,6-dibenzoyloxyindole, et les sels d'addition de ces composés.

3. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé indolique est choisi parmi : le 5,6-dihydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le bromhydrate de 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 7-aminoindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxyindole, 2,3-diméthyl 5-méthoxy 6-hydroxyindole.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la polymérisation oxydante pour former le pigment est effectuée en milieu aqueux, eau/solvant (s) ou solvant (s) à l'air en présence ou non d'un agent alcalin et/ ou d'un agent oxydant.

5. Utilisation selon la revendication 4 caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde hydrogène, le peroxyde d'hydrogène utilisé en présence d'un agent alcalin, le peroxyde d'hydrogène utilisé en présence d'un ion iodure, l'acide periodique et ses sels hydrosolubles et dérivés, les permanganates, les bichromates, l'hypochlorite de sodium, le persulfate d'ammonium, le nitrite de sodium.

6. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi les ortho- et parabenzoquinones, les ortho-ou parabenzoquinones mono- ou diimines, les 1,2- et 1,4-naphtoquinone, les 1,2- et 1,4-naphtoquinone mono- ou diimines.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le pigment résulte de la polymérisation oxydante effectuée en milieu aqueux et/ou eau/solvant (s) par du peroxyde d'hydrogène en présence d'ammoniaque.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée par le fait que la granulométrie des particules de pigment est

telle que 90 % de particules aient un diamètre inférieur à 100 μm et de préférence inférieur à 50 μm .

5 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée par le fait que le pigment résultant de la polymérisation oxydante des composés indoliques de formule (I) a une granulométrie telle que le diamètre moyen des particules est inférieur à 50 μm et de préférence inférieur à 20 μm .

10 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisée par le fait que le pigment insoluble résultant de la polymérisation oxydante de dérivés indolique de formule (I) est utilisé dans une composition, comprenant un milieu approprié pour l'application du pigment sur les fibres, en une proportion comprise entre 0,05 et 10 % de préférence 0,2 et 2 % en poids par rapport au poids total de la composition .

15 11. Utilisation selon la revendication 10 caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la coloration temporaire est un milieu aqueux pouvant contenir un ou plusieurs solvants choisis parmi les alcools inférieurs, les polyols, les éthers de glycols, les esters ou leurs mélanges.

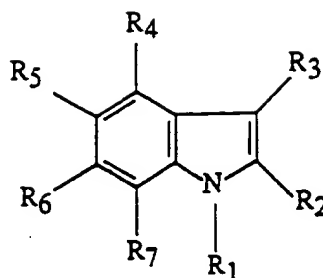
20 12. Utilisation selon les revendications 10 ou 11 caractérisée par le fait que la composition contient un agent de mise en suspension ou épaississant permettant de répartir de façon homogène les pigments insolubles dans la composition et sur les fibres traitées.

25 13. Utilisation selon la revendication 12 caractérisée par le fait que l'agent de suspension ou épaississant est choisi parmi les dérivés de cellulose, les biopolysaccharides, la gomme de guar ou des épaississants minéraux.

30 14. Utilisation selon l'une des revendications 10 à 13 caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la coloration temporaire contient un latex filmogène.

35 15. Composition destinée à être utilisée pour la coloration temporaire des fibres kératiniques caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la coloration temporaire au moins un pigment insoluble résultant de la polymérisation oxydante de dérivés indoliques répondant à la formule (I)

5



10

dans laquelle :

15

-R¹ et R³ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ ;

-R² représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄, un groupe carboxyle ou un groupe alcoxy (C₁-C₄)-carbonyle ;

20

- R⁴ et R⁷ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle en C₁-C₄, un groupe amino, un groupe alcoxy en C₁-C₄, un groupe acyl (C₂-C₄)-oxy ou un groupe acyl (C₂-C₄)-amino ;

25

- R⁵ représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C₁-C₄, un groupe alkyle en C₁-C₄, un atome d'halogène, un groupe amino, un groupe acyl (C₂-C₁₄)-oxy, un groupe acyl (C₂-C₄)-amino ou un groupe triméthylsilyloxy ;

30

- R⁶ représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C₁-C₄, un groupe amino, un groupe acyl (C₂-C₄)-oxy, un groupe acyl (C₂-C₄)-amino, un groupe triméthylsilyloxy ou un groupe hydroxyalkyl (C₂-C₄)-amino ;

35

- R⁵ et R⁶ ne pouvant désigner simultanément un radical alcoxy en C₁-C₄ ;

- R⁵ et R⁶ pouvant également former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle carbonyl-dioxy ;

- au moins l'un des radicaux R⁴ à R⁷ représente un groupement OZ ou NHR⁸, l'un au plus des radicaux R⁴ à R⁷ représentant NHR⁸ et deux au plus des radicaux R⁴ à R⁷ représentant OZ et, dans le cas où Z représente un atome d'hydrogène, les deux groupes OH sont dans les

positions 5 et 6 ; et au moins l'un des radicaux R^4 à R^7 représente un atome d'hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux R^4 et R^7 représente un atome d'hydrogène, alors un seul radical parmi R^4 à R^7 représente NHR^8 ou OZ , les autres radicaux représentent un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

- le radical R^8 du groupement NHR^8 désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_4 ou hydroxyalkyle en C_2-C_4 , et le radical Z du groupement OZ désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_{14} , un groupe alkyle en C_1-C_4 , ou un groupe triméthylsilyle,

et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines

et au moins un agent de mise en suspension ou épaississant choisi parmi la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthyl cellulose, l'hydroxypropylcellulose ; les gommes de xanthane ou les scéroglycanes, la gomme de guar ; les épaississants minéraux ; les produits réticulés ou non résultant de l'interaction ionique d'un polymère cationique constitué par un copolymère de cellulose ou d'un dérivé de cellulose greffés par un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et d'un polymère anionique carboxylique ; des dispersions aqueuses de copolymères d'acrylate d'ammonium /acrylamide réticulés par un agent de réticulation à polymérisation oléfinique dispersés dans une émulsion eau-dans-huile ; les copolymères de méthylvinyléther et d'anhydride maléique réticulés ou non ; des acides polyacryliques réticulés ; les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate ou d'acrylate d'alkyle à longue chaîne ($C_{10}-C_{30}$) réticulés .

16. Composition selon la revendication 15 caractérisée par le fait que l'agent de mise en suspension ou épaississant est utilisé dans des proportions comprises entre 0,05 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

17. Composition destinée à être utilisée pour la coloration temporaire des fibres kératiniques caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la coloration temporaire au moins un pigment insoluble issu de la polymérisation oxydante du composé de formule (I) tel que défini dans la revendication 1, et un latex

filmogène.

18. Composition selon la revendication 17 caractérisée par le fait que le latex filmogène est choisi parmi les homopolymères et les polymères d'acétate de vinyle; les homopolymères et les copolymères dérivés d'acide acrylique ; les polyuréthanes ; les copolymères butadiène/styrène carboxylés ou non ; les copolymères butadiène /acrylonitrile carboxylés ou non ; les copolymères styrène/esters acryliques ; les copolymères acétate de vinyle/ esters acryliques ; les terpolymères styrène / butadiène / vinylpyridine ; les copolymères du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène.

19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 caractérisée par le fait que le pigment insoluble résultant de la polymérisation oxydante des composés de formule (I) est mis en oeuvre sous forme d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 15 à 18.

20. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 et 19 caractérisée par le fait que la composition de coloration temporaire contient en outre des silicones insolubles ou solubles, volatiles ou non, sous forme d'huiles, de gommés, de résines ou de poudres ; des polymères non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères ; des protéines quaternisées ou non ; des filtres solaires ; des agents tensioactifs ; des agents antimousse ; des hydratants ; des humectants ; des émoullients ; des huiles végétales ou synthétiques ; des conservateurs ; des agents séquestrants ; des agents antioxydants ; des agents nacrants ; des parfums ; des agents alcalinisants ou acidifiants ; des pigments ; des colorants directs.

21. Procédé de coloration temporaire des fibres kératiniques caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture de ces fibres, un pigment insoluble résultant de la polymérisation oxydante des composés indoliques tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 3.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/00745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 A61K7/00;

A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5

A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched.

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB,A,2 207 153 (L'OREAL) 25 January 1989	1-5,7-21
Y	see the whole document	1-21
X	EP,A,0 379 409 (L'OREAL) 25 July 1990 see the whole document	1-5,7-21
Y	WO,A,9 001 919 (THE GILLETTE CO.) 8 March 1990 see claims 1-34	1-5,7-21
Y	EP,A,0 313 380 (ADVANCED POLYMER SYSTEMS INC.) 26 April 1989 see page 6, line 9 - line 64	1-4,8,9, 21
	- / - -	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 November 1992 (06.11.92)

Date of mailing of the international search report

01 December 1992 (01.12.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/00745

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 376 776 (L'OREAL) 4 July 1990 cited in the application see claim 1	1,4,6
P,X	EP,A,0 467 767 (L'OREAL) 22 January 1992 see the whole document	1-21

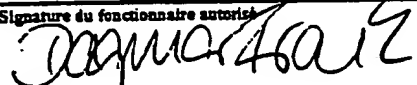
**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9200745
CA 63235**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 06/11/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2207153	25-01-89	LU-A- 86946	08-03-89
		BE-A- 1002133	24-07-90
		CA-A- 1301069	19-05-92
		CH-A- 676243	28-12-90
		DE-A- 3824094	26-01-89
		FR-A- 2618069	20-01-89
		JP-A- 1092273	11-04-89
		NL-A- 8801810	16-02-89
		US-A- 4961754	09-10-90
EP-A-0379409	25-07-90	LU-A- 87429	24-07-90
		CA-A- 2007957	17-07-90
		JP-A- 2232264	14-09-90
WO-A-9001919	08-03-90	AU-A- 4070589	23-03-90
EP-A-0313380	26-04-89	US-A- 4806360	21-02-89
		US-A- 4855144	08-08-89
		AU-A- 2407688	27-04-89
		CA-A- 1303913	23-06-92
		JP-A- 2111715	24-04-90
EP-A-0376776	04-07-90	LU-A- 87403	10-07-90
		CA-A- 2004742	06-06-90
		JP-A- 2259174	19-10-90
		US-A- 5053053	01-10-91
EP-A-0467767	22-01-92	FR-A- 2664498	17-01-92
		CA-A- 2047137	17-01-92
		JP-A- 4230305	19-08-92

EPO FORM P0079

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

I. CLASSEMENT DE L'INVENTI N (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB 5 A61K7/00; A61K7/13		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	A61K	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ⁶	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
X	GB,A,2 207 153 (L'OREAL) 25 Janvier 1989	1-5,7-21
Y	voir le document en entier ---	1-21
X	EP,A,0 379 409 (L'OREAL) 25 Juillet 1990 voir le document en entier ---	1-5,7-21
Y	WO,A,9 001 919 (THE GILLETTE CO.) 8 Mars 1990 voir revendications 1-34 ---	1-5,7-21
Y	EP,A,0 313 380 (ADVANCED POLYMER SYSTEMS INC.) 26 Avril 1989 voir page 6, ligne 9 - ligne 64 ---	1-4,8,9, 21
	-/-	
<p>* Catégories spéciales de documents cités ¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
06 NOVEMBRE 1992	01. 12. 92	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS		

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴			(SUITE LES RENSEIGNEMENTS INDIQUEES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)	
Catégorie ¹⁵	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷		No. des revendications visées ¹⁸	
Y	EP,A,0 376 776 (L'OREAL) 4 Juillet 1990 cité dans la demande voir revendication 1 ---		1, 4, 6	
P,X	EP,A,0 467 767 (L'OREAL) 22 Janvier 1992 voir le document en entier -----		1-21	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9200745
SA 63235

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessous.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 06/11/92.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A-2207153	25-01-89	LU-A- 86946	08-03-89
		BE-A- 1002133	24-07-90
		CA-A- 1301069	19-05-92
		CH-A- 676243	28-12-90
		DE-A- 3824094	26-01-89
		FR-A- 2618069	20-01-89
		JP-A- 1092273	11-04-89
		NL-A- 8801810	16-02-89
		US-A- 4961754	09-10-90

EP-A-0379409	25-07-90	LU-A- 87429	24-07-90
		CA-A- 2007957	17-07-90
		JP-A- 2232264	14-09-90

WO-A-9001919	08-03-90	AU-A- 4070589	23-03-90

EP-A-0313380	26-04-89	US-A- 4806360	21-02-89
		US-A- 4855144	08-08-89
		AU-A- 2407688	27-04-89
		CA-A- 1303913	23-06-92
		JP-A- 2111715	24-04-90

EP-A-0376776	04-07-90	LU-A- 87403	10-07-90
		CA-A- 2004742	06-06-90
		JP-A- 2259174	19-10-90
		US-A- 5053053	01-10-91

EP-A-0467767	22-01-92	FR-A- 2664498	17-01-92
		CA-A- 2047137	17-01-92
		JP-A- 4230305	19-08-92

EPO FORM P0072

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82